

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 41 00 589 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 41 00 589.9
㉑ Anmeldetag: 11. 1. 91
㉒ Offenlegungstag: 16. 7. 92

㉓ Int. Cl.⁵:
C 08 L 69/00
C 08 J 3/22
// C 08 J 3/22, C 08 L
77:00, 69:00, 67:02,
55:02, 51:06, 27:06,
21:00, C 08 G 64/02,
64/18, 64/16

DE 41 00 589 A 1

㉔ Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

㉕ Erfinder:
Eichenauer, Herbert, Dipl.-Chem. Dr., 4047
Dormagen, DE; Ott, Karl-Heinz, Dipl.-Chem. Dr., 5090
Leverkusen, DE; Pischtschan, Alfred, Dipl.-Chem.
Dr., 5067 Kürten, DE; Leitz, Edgar, Dipl.-Chem. Dr.,
4047 Dormagen, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉖ Konzentrate von Zusatzstoffen auf Basis polymerer Bindemittel und ihre Verwendung

㉗ Gegenstand der Erfindung sind Konzentrate von Zusatzstoffen in polymeren Bindemitteln auf Basis bestimmter (aliphatischer) Polycarbonate, welche sich durch hohe Aufnahmefähigkeit für die Zusatzstoffe und gute Mischbarkeit und Verträglichkeit mit (thermoplastischen) Polymeren auszeichnen.
Weiterhin wird die Verwendung der Konzentrate in (thermoplastischen) Polymeren beansprucht.

DE 41 00 589 A 1

Beschreibung

Gegenstand der Erfindung sind Konzentrate von Zusatzstoffen in polymeren Bindemitteln auf Basis bestimmter (aliphatischer) Polycarbonate, welche sich durch hohe Aufnahmefähigkeit für die Zusatzstoffe und gute

5 Mischbarkeit und Verträglichkeit mit (thermoplastischen) Polymeren auszeichnen.

Weiterhin wird die Verwendung der Konzentrate in (thermoplastischen) Polymeren beansprucht.

Bei der Einarbeitung von Farbmitteln, Additiven oder Füllstoffen in Polymermaterialien wird eine gleichmäßige Verteilung, d. h. eine gute Dispergierbarkeit, dieser Stoffe angestrebt. Inhomogenitäten, d. h. lokale Anhäufung einer zugefügten Komponente, führen in der Regel zu unerwünschten Beeinträchtigungen der Eigenschaften, beispielsweise zu ungleichmäßiger Einfärbung, schwankender Zähigkeit oder zu Bereichen mit hohem und

10 solchen mit niedrigem Elastizitätsmodul.

Weiterhin wird zunehmend ein Einsatz von Zusatzstoffen in staubfreier und gut dosierbarer Form gefordert.

Eine Möglichkeit der gleichmäßigen Verteilung von Zusatzstoffen in Polymeren bei gleichzeitiger staubfreier und gut dosierbarer Zugabeform besteht darin, die Zusatzstoffe in Form sogenannter Konzentrate zuzumischen.

15 Dabei werden die Zusatzstoffe in hoher Konzentration in einem Trägermaterial (Bindemittel) eingebracht, wobei das Trägermaterial ein gutes Aufnahmevermögen für die Zusatzstoffe aufweisen und eine gleichmäßige Verteilung der Zusatzstoffe sicherstellen muß.

Weiterhin muß das Trägermaterial eine gute Verträglichkeit mit dem zu modifizierenden Polymeren zeigen und zu keinen negativen Eigenschaftsveränderungen des Polymeren führen.

20 Beispiele für die Einarbeitung von Farbmitteln in Kunststoffe über Farbmittelkonzentrate sind z. B. in der EP-PS 01 30 576 (Verwendung von Acrylatharzen als Bindemittel) und der dort zitierten Literatur sowie in der US-PS 48 10 733 (Verwendung einer Kombination aus einem Polypropylenharz und einem Dispergiermittel als Bindemittel) beschrieben.

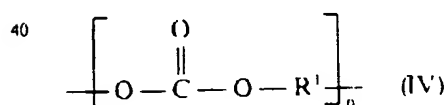
Es wurde nun gefunden, daß speziell zusammengesetzte Polymerisate sehr gut als Trägermaterialien (Bindemittel) für die Herstellung von Konzentraten geeignet sind. Von besonderem Vorteil ist neben der hohen Aufnahmefähigkeit für die unterschiedlichsten Zusatzstoffe, daß diese Polymerisate eine sehr gute Verträglichkeit bzw. eine sehr gute Mischbarkeit mit den verschiedenartigsten Polymermaterialien zeigen.

Gegenstand der Erfindung sind Konzentrate zum Einsatz in Kunststoffen, enthaltend mindestens einen in einem polymeren Bindemittel dispergierten Zusatzstoff, dadurch gekennzeichnet, daß

30 a) als polymere Bindemittel im wesentlichen aliphatisch aufgebaute Homopolycarbonate oder Copolycarbonate oder sequenzierte Blockcopolymerepolycarbonate eingesetzt werden

b) der Zusatzstoff im Gewichtsverhältnis a : b von Verhältnis 3 : 1 bis 1 : 10, bevorzugt 2 : 1 bis 1 : 5 und besonders bevorzugt 1 : 1 bis 1 : 3, eingesetzt wird.

35 Erfindungsgemäß einzusetzende polymere Bindemittel a) sind beispielsweise Homopolycarbonate und/oder Copolycarbonate der Struktur (IV)



45 mit $n \geq 15$, bevorzugt ≥ 20 .

worin

R^1 gleiche oder verschiedene zweiwertige, im wesentlichen aliphatische Reste R^1 der Struktur

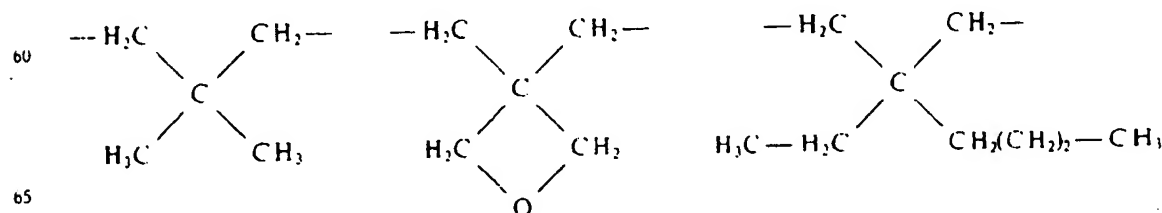
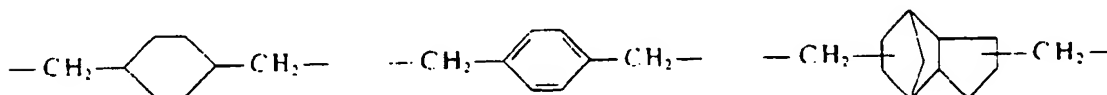
— $(\text{CH}_2)_m$ — mit $m = 3-12$,

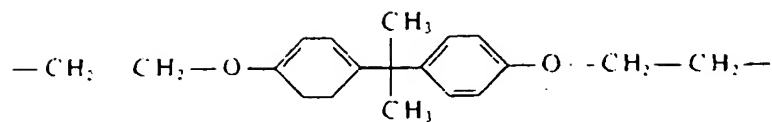
— $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ —,

50 — $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2$ —,

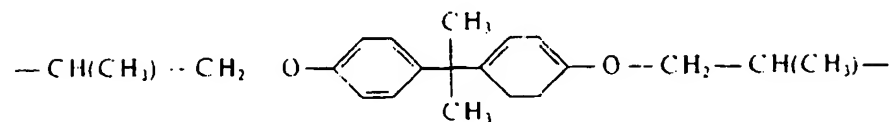
— $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$ —,

— $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$ —.

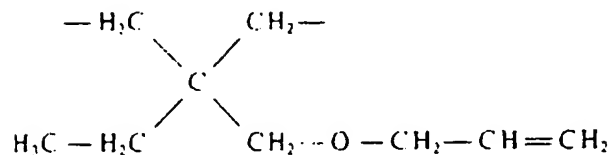




5



10



15

bedeutet.

Unter im wesentlichen aliphatischen "Polycarbonaten" werden solche verstanden, welche zumindest über einen aliphatischen (oder cycloaliphatischen) Rest an die Carbonatgruppe gebunden sind.

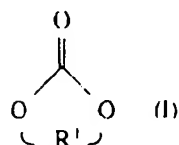
Die aliphatischen Polycarbonate können nach üblichen Methoden, z. B. durch Phosgenierung von Diolen (DE-OS 20 01 091, FR-PS 13 91 512, DE-OS 10 31 512, DE-OS 24 46 107, DE-OS 26 05 024, EP 0 02 641, DE-OS 24 47 349), besser aber durch ringöffnende Masse- und Lösungspolymerisation von cyclischen, aliphatischen Carbonaten hergestellt werden (DE-OS 15 45 116, 15 45 117, 31 03 135, 32 04 078).

25

Das bevorzugte Herstellungsverfahren ist die anionische ringöffnende Lösungspolymerisation von cyclischen aliphatischen Carbonaten bei tiefen Temperaturen (DE-OS 36 07 625).

Cyclische aliphatische Carbonate als Ausgangsprodukte für die Herstellung der erfindungsgemäßen Polycarbonate sind Verbindungen der Formel (I)

30



35

worin

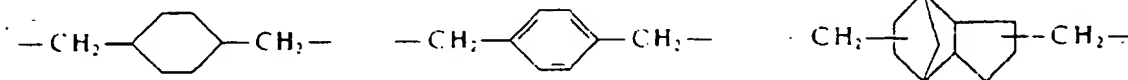
$\text{R}^1 = -(\text{CH}_2)_m-$ mit $m = 3-12$,

40

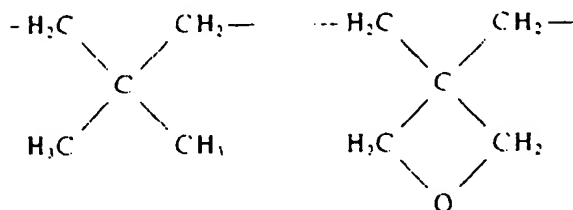
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$,

$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$,

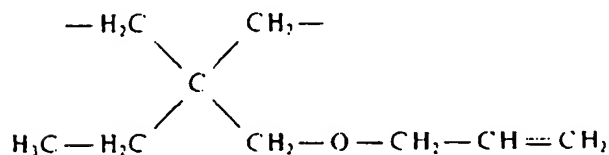
$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$.



45



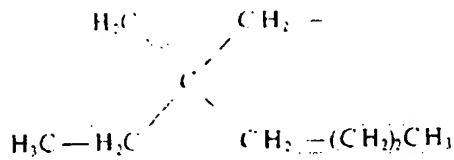
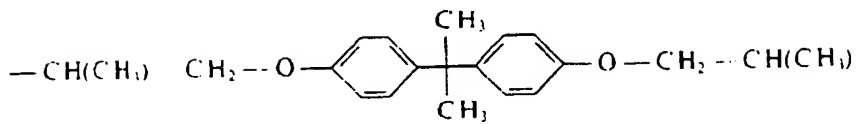
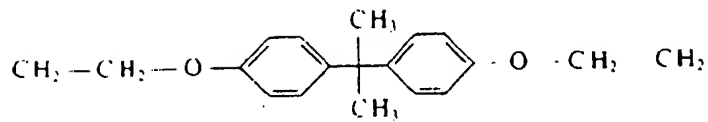
50



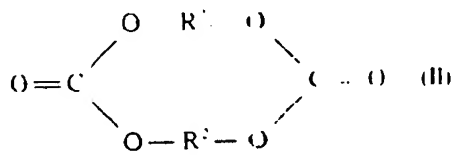
55

60

65



bedeutet und Verbindungen der Formel (II)

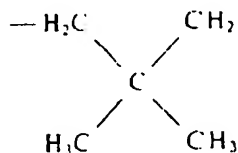


worin

$\text{R}^2 = -(\text{CH}_2)_m -$ mit $m = 4 - 12$,
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$,
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$

bedeutet.

Bevorzugt werden Carbonate der Formel (I) verwendet. Besonders bevorzugt ist das Carbonat mit $\text{R}^1 =$



Weitere erfindungsgemäß einzusetzende polymere Bindemittel a) sind sequenzierte Block(co)polymere der idealisierten Formeln (V)

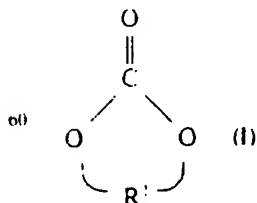
$\text{A}-\text{B}-\text{A}; \text{B}-\text{A}-\text{B}$ oder $(\text{A}-\text{B})_x$ (V)

mit $x = 1$ bis 20, insbesondere $x = 1$ bis 10,

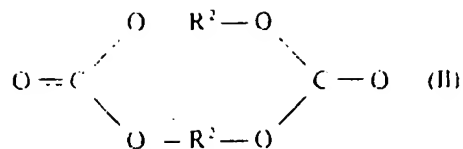
worin

$\text{A} =$ Rest eines Homopolymerisats von Styrol, Vinylnaphthalin, Isopropenyl-naphthalin oder Butadien-1,3, oder Isopren, insbesondere von Styrol oder Butadien-1,3, und

$\text{B} =$ Rest eines Homopolymeren eines cyclischen, aliphatischen Carbonats der allgemeinen Formel (I)

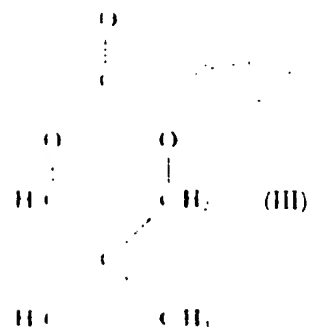


oder der allgemeinen Formel (II)



worin R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben, sind.

Besonders bevorzugt werden cyclische, aliphatische Carbonate der Formel (I) davon besonders bevorzugt das Carbonat der Formel



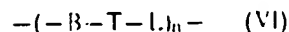
Die mittleren Molekulargewichte der Blöcke A und B sind größer 800, vorzugsweise größer 1000 und besonders bevorzugt größer 10 000.

In den Blockcopolymeren können die mittleren Molekulargewichte der Blöcke A und B verschieden oder nahezu gleich groß sein.

Die Blockcopolymeren enthalten den Block A in Mengen von 5 bis 95 Gew.-% und den Block B in Mengen von 95 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise aber in Mengen von 5 bis 20 Gew.-% A und 95 bis 80 Gew.-% B sowie 5 bis 20 Gew.-% B und 95 bis 80 Gew.-% A; d. h. in den bevorzugten Blockcopolymeren überwiegt gewichtsmäßig entweder die Komponente A oder B.

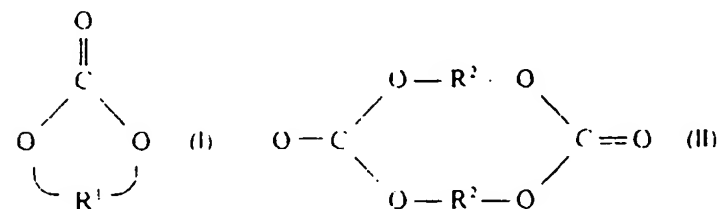
Die Blockcopolymeren können durch anionische Polymerisation gemäß DE-OS 36 07 627 hergestellt werden.

Weitere erfindungsgemäß einzusetzende polymere Bindemittel a) sind Block(co)polycarbonate (mit Ester-Blocken I.) mit sequenzartigem Aufbau der idealisierten Formel (VI)



mit $n = 1$ bis 20, insbesondere 1 bis 10, worin

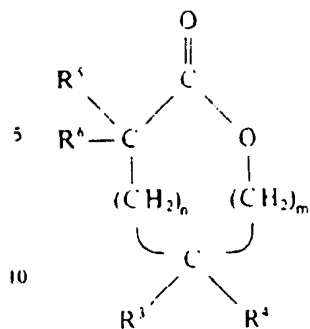
—B— ein Polycarbonatsegment, bevorzugt Polymerisat eines cyclischen Carbonats (Block B) der Formel I oder II,



worin

R^1 und R^2 die oben angegebenen Reste bedeuten,

—L— ein Polymerisatsegment ("Block L") eines cyclischen Esters (Lactons) mit der Formel III



mit
 $R^1, R^2, R^3, R^4 = H, C_1 - C_6\text{-Alkyl}, C_3 - C_6\text{-Alkenyl}, C_1 - C_6\text{-Alkoxy}, C_1 - C_6\text{-Alkenoxy}, C_1 - C_6\text{-alkyl}$, insbesondere
 H, CH_3, C_2H_5 .

m, n unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3, 4, 5, oder 6 und worin

T ein Mittelstück, enthaltend sowohl das cyclische Carbonat der Formel I und/oder II als auch den cyclischen
 20 Ester der Formel III in polymerisierter Form, wobei die Konzentration der Reste I und/oder II in Richtung auf
 -L- und die Konzentration der Reste III in Richtung auf -B- kontinuierlich abnimmt ("tapered structure"),
 bedeutet.

Die Molekulargewichte der Blöcke B, L, T betragen > 800 , bevorzugt > 1000 .

Besonders bevorzugte cyclische Carbonate (I) und (II) sind Trimethylenglykolkarbonat, Neopentylglykolkar-
 25 bonat, 1,4-Butandiolcarbonat sowie dimere Carbonate des Pentandiols oder des Hexandiols.

Bevorzugte Lactone (III) (zur Herstellung von Block L) sind ϵ -Caprolacton und Pivalolacton.

In den Polymeren können die mittleren Molekulargewichte der Blöcke B und L sowie der Mittelstücke T
 verschieden oder nahezu gleich groß sein.

Die sequenzierten Block(co)polycarbonate enthalten die Blöcke B bzw. L in Mengen von 5 bis 95 Gew.-%
 30 (bezogen auf Gesamtmenge B + L), vorzugsweise aber in Mengen von 5 bis 20 Gew.-% B und 95 bis 80 Gew.-%
 L (bezogen auf B + L), sowie 5 bis 20 Gew.-% L und 95 bis 80 Gew.-% B (bezogen auf B + L); der Gehalt an
 Mittelstücken T mit einer "tapered-structure" beträgt 5 bis 95 Gew.-% (bezogen auf B + T + L), vorzugsweise 20
 bis 80 Gew.-% (bezogen auf B + T + L).

Die Copolymeren lassen sich aus den cyclischen Carbonaten und Lactonen durch anionische ringöffnende
 35 Lösungspolymerisation herstellen. Ein sequentieller Aufbau der Copolymeren wird durch eine stufenweise
 Zugabe der Carbonat/Lacton-Mischung zur polymerisationsaktiven Lösung erreicht.

Weiterer Erfindungsgegenstand ist die Verwendung der Konzentrate als Zumischung zu Polymeren, insbe-
 sondere zu thermoplastischen Polymeren.

Die Molekulargewichte der bevorzugten aliphatischen Polycarbonate einschließlich der sequenzierten
 40 Block(co)polycarbonate können 2000 g/mol bis 5 00 000 g/mol, bevorzugt 5000 g/mol bis 1 20 000 g/mol betra-
 gen.

Im Sinne der Erfindung einzusetzende Zusatzstoffe sind beispielsweise Verstärkungs- und Füllstoffe, Farbmittel,
 Gleitmittel, Treibmittel, Stabilisatoren, Flammenschutzmittel, Antistatika, Lichtschutzmittel und Nucleierungsmittel.

Beispiele für Füllstoffe sind mineralische Füllstoffe wie Calciumcarbonat, Talkum, Kaolin, Glimmer, Silica-
 45 Verbindungen, Schwerspat; Mikroglaskugeln, Metalloxide wie z. B. Magnesiumoxid und Aluminiumoxid, Ruß,
 Graphit, auch elektrisch leitfähige Füllstoffe wie leitfähiger Ruß oder metallbeschichtete keramische Mikro-
 kugeln.

Beispiele für Farbmittel sind organische Farbstoffe, insbesondere jedoch Pigmente.

Beispiele für Gleitmittel sind Fettalkohole, Fettsäuren, Amide von Fettsäuren (z. B. Ethylendiaminbisstearyla-
 50 mid, Erucasäureamid, Stearinsäureamid), Metallsalze von Carbonsäuren (z. B. Calciumstearat), Carbonsäure-
 ester (z. B. Cetylstearat, Stearylstearat, Glycetrinristearat, Pentaerythrittristearat, Montansäureester).

Beispiele für Treibmittel sind Azodicarbonamid, Hydrazide (z. B. Trihydrazinotriazin, Diphenylsulfon-3,3'-disul-
 55 fohydrazid, Diphenylenoxid-4,4'-disulfohydrazid), p-Toluylen-sulfonylsemicarbazid, 5-Phenyltetrazol, Isatosäu-
 reanhydrid.

Beispiele für Stabilisatoren sind Antioxidantien (z. B. sterisch gehinderte Phenole, Thioether, Phosphite) und
 Lichtschutzmittel (z. B. UV-Absorber vom Hydroxybenzophenon-Typ, vom 2-Hydroxyphenylbenzotriazol-Typ,
 vom Zimtsäureester-Typ oder sogenannte HALS-Lichtschutzmittel (Lichtschutzmittel auf Basis sterisch gehin-
 derteter Amine), insbesondere Derivate des 2,2,6,6-Tetramethylpiperidins wie z. B. Sebacinsäure-bis-2,2,6,6-tetra-
 60 methyl-4-piperidylester.

Beispiele für Flammenschutzmittel sind Aluminiumhydroxid, Antimonoxid, halogenhaltige Verbindungen (z. B.
 Octabromdiphenylether, Tetrabrombisphenol A), phosphorhaltige Verbindungen (z. B. alkylsubstituierte Aryl-
 phosphate); in dieser Kategorie seien auch Rauchdichteverminderer (z. B. Molybdänoxid, Kupferhydroxidphos-
 phat) genannt.

Beispiele für Antistatika sind kationaktive (z. B. quartäre Ammoniumsalze), anionaktive (z. B. Natriumalkylsul-
 65 fonate) und nichtionogene Verbindungen (z. B. Polyethylenglykolester, Polyethylenglykolether, ethoxylierte
 Fettamine).

Beispiele für Nucleierungsmittel sind Talkum oder feinstverteilte hochschmelzende Polymerpulver.

Die erfindungsgemäßen Konzentrate, die einen Zusatzstoff oder mehrere Zusatzstoffe gleichzeitig enthalten können, eignen sich zur Verwendung in einer Vielzahl von Polymeren, insbesondere solchen Polymeren, die einer thermoplastischen Verarbeitung zugänglich sind.

Beispiele für geeignete Polymere sind Acrylnitril/Butadien/Styrol-Terpolymerisate (ABS), Methylmethacrylat/Butadien/Styrol-Terpolymerisate (MBS), Styrol/Acrylnitril-Copolymerisate (SAN), α -Methylstyrol/Acrylnitril-Copolymerisate, Polystyrol, schlagzähes Polystyrol (HIPS), Polymethylmethacrylat, Polycarbonat, Polycarbonat/ABS-Gemische, Polyphenylenoxid, Polyphenylenoxid/HIPS-Gemische, Polyamide, z. B. Polyamid-6, Polyamid-66, Polyamid-12, Polyester, z. B. Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Polyvinylchlorid, Polyolefine, z. B. Polyethylen, Polypropylen, Polyacetale, Polyurethane, Acrylat/Styrol/Acrylnitril-Terpolymerisate (ASA), Acrylnitril/EPDM/Styrol-Terpolymerisate (AES); prinzipiell können die Konzentrate auch für Kautschuke wie z. B. Polybutadien, Styrol/Butadien-Kautschuke, Acrylnitril/Butadien-Kautschuke, Polychloropren, Polyisopren, Butylkautschuk, Ethylen/Propylen/Dien(EPDM)-Kautschuke, Acrylatkautschuke, Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke, Vinylpyridin/Butadien-Kautschuke, Vinylpyridin/Styrol/Butadien-Kautschuke, Vinylpyridin/Acrylnitril/Butadien-Kautschuke, carboxylierte Kautschuke, Polyisobutylen eingesetzt werden.

Bevorzugte Polymere für den Einsatz der Konzentrate sind ABS-Polymerisate, MBS-Polymerisate, Polycarbonat/ABS-Gemische, Polyamide, Polyvinylchlorid.

Die Konzentrate werden in den Kunststoffen in Mengen von z. B. 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 3 bis 25 Gew.-% eingesetzt.

Beispiele

Herstellung von Konzentraten.

Einsatzstoffe

A: Sequenziert aufgebautes Copolymer, erhalten durch Polymerisation von 80 Gew.-% Neopentylglykolkarbonat und 20 Gew.-% ϵ -Caprolacton gemäß DE-OS 37 00 193 $\eta_{rel} = 1,93$ (2 Gew.-%ige Lösung in CH_2Cl_2 bei 20°C).

B: Polyneopentylglykolkarbonat, erhalten durch Polymerisation von Neopentylglykolkarbonat gemäß DE-OS 36 07 625, $\eta_{rel} = 2,30$ (2 Gew.-%ige Lösung in CH_2Cl_2 bei 20°C).

C: Pflropfkautschuk, hergestellt durch radikalische Emulsionspolymerisation von 50 Gew.-Teilen eines Styrol/Acrylnitril = 72 : 28-Gemisches in Gegenwart von 50 Gew.-Teilen eines in Latexform vorliegenden Polybutadiens mit einer mittleren Teilchengröße (d_{50}) von 350 nm.

D: Ethylen/Vinylacetat-Copolymer mit einem Gehalt von 45 Gew.-% Vinylacetat (Levapren 450 der Bayer AG).

E: Titandioxid TiO_2 RFK₂ der Bayer AG.

F: Aluminiumoxid Al_2O_3 der Degussa AG.

G: Ruß (Black Pearls 900 der Firma Cabot).

H: Tetrabrombisphenol A der Firma Eurobrom.

Die Ermittlung des Aufnahmevermögens der polymeren Bindemittel erfolgte so, daß eine vorgegebene Polymermenge (200 Gew.-Teile) auf einer Walze portionsweise so lange mit einem Zusatzstoff versetzt wurde, bis keine weitere Aufnahme des Zusatzstoffes durch das Polymermaterial erfolgte. Die Walzentemperatur lag bei 115°C bis 125°C.

In Tabelle 1 sind die jeweiligen Mengen (Gew.-Teile) an Zusatzstoff angegeben, die pro 200 Gew.-Teile polymeres Bindemittel aufgenommen wurden. Zum Vergleich wurden solche polymeren Bindemittel eingesetzt, die erfahrungsgemäß eine gute Aufnahmefähigkeit für Zusatzstoffe aufweisen und die aufgrund ihrer günstigen Mischbarkeit mit vielen Polymermaterialien oft zur Herstellung von Konzentraten Verwendung finden.

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, zeichnen sich die erfindungsgemäßen Konzentrate durch einen deutlich erhöhten Gehalt an dispergiertem Zusatzstoff aus.

Tabelle 1

Herstellung von Konzentraten

Beispiel	Bindemittel (Gew.-Teile)	Titandioxid (Gew.-Teile)	Aluminium- oxid (Gew.-Teile)	Ruß (Gew.-Teile)	Tetrabrom- bisphenol A (Gew.-Teile)
1	A 200	695	—	—	—
2	A 200	—	315	—	—
3	A 200	—	—	500	—
4	A 200	—	—	—	2040
5	B 200	585	—	—	—
6	B 200	—	300	—	—
7	B 200	—	—	480	—
8	B 200	—	—	—	1870
9 (Vergleich)	C 200	295	—	—	—
10 (Vergleich)	C 200	—	180	—	—
11 (Vergleich)	C 200	—	—	210	—
12 (Vergleich)	C 200	—	—	—	840
13 (Vergleich)	D 200	375	—	—	—
14 (Vergleich)	D 200	—	210	—	—
15 (Vergleich)	D 200	—	—	410	—
16 (Vergleich)	D 200	—	—	—	1340

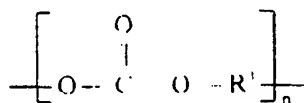
Patentansprüche

1. Konzentrate zum Einsatz in Kunststoffen, enthaltend einen in einem polymeren Bindemittel dispergierten Zusatzstoff, **dadurch gekennzeichnet**, daß

a) als polymere Bindemittel im wesentlichen aliphatisch aufgebaute Homopolycarbonate oder Copolycarbonate oder sequenzierte Block(co)-polymerpolycarbonate eingesetzt werden und

b) der Zusatzstoff (b) im Gewichtsverhältnis a : b von Verhältnis 3 : 1 b) 1 : 10 eingesetzt wird.

2. Konzentrate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Homo- oder Copolycarbonate solche der Struktur



mit $n \geq 20$.

worin

R^1 gleiche oder verschiedene Zweierverbindungen im wesentlichen aliphatische Reste R^1 der Struktur

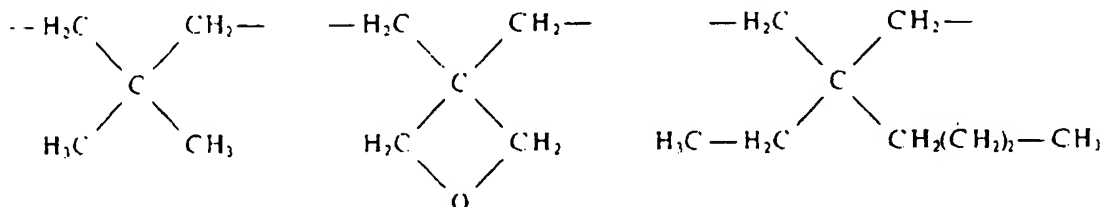
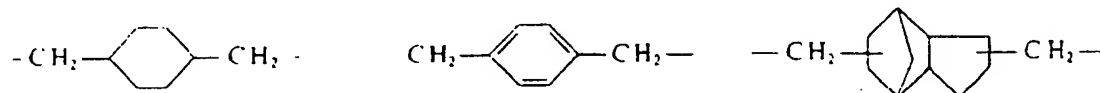
— $(\text{CH}_2)_m$ — mit $m = 3-12$,

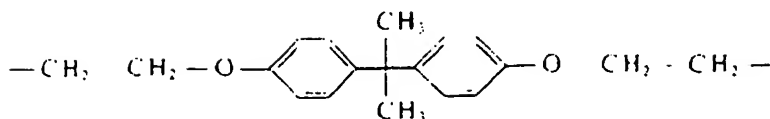
— $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ —,

— $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2$ —,

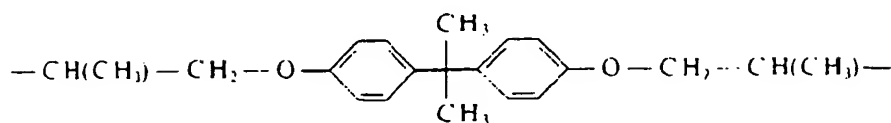
— $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$ —,

— $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$ —,

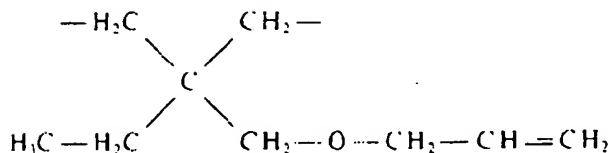




5



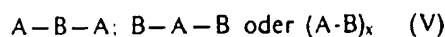
10



15

eingesetzt werden.

3. Konzentrate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als polymere Bindemittel a) sequenzierte Blockpolycarbonate der idealisierten Formeln 20



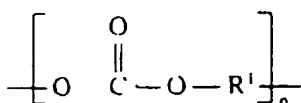
mit $x = 1$ bis 20, insbesondere $x = 1$ bis 10,

25

worin

A = Rest eines Homopolymerisats von Styrol, Vinylnaphthalin, Isopropenylnaphthalin oder Butadien-1,3, oder Isopren, insbesondere von Styrol oder Butadien-1,3, und B = Rest eines Homo- oder (Co)polycarbonats der Struktur

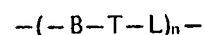
30



35

ist, bei denen die mittleren Molekulargewichte der Blöcke A und B gleich oder verschieden sind und jeweils größer als 800, vorzugsweise größer als 1000 und besonders bevorzugt größer als 10 000 sind und den Block A in Mengen von 5 bis 95 Gew.-% und den Block B in Mengen von 95 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise aber in Mengen von 5 bis 20 Gew.-% A und 95 bis 80 Gew.-% B sowie 5 bis 20 Gew.-% B und 95 bis 80 Gew.-% A enthalten. 40

4. Konzentrate nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als polymere Bindemittel a) sequenzierte Blockcopolycarbonate der idealisierten Formelstruktur

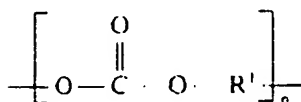


45

mit $n = 1$ bis 20, insbesondere 1 bis 10, worin

Block B der Rest eines Homo- oder Copolymerisats der Formel

50



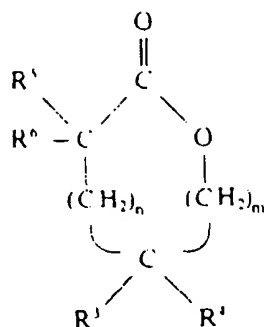
55

mit den bereits angeführten Bedeutungen für n und R^1 ist,

Block L das Polymerisatsegment auf Basis eines Lactons der Formel III

60

65



mit

$\text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6 = \text{H}, \text{C}_1 - \text{C}_6\text{-Alkyl}, \text{C}_3 - \text{C}_6\text{-Alkenyl}, \text{C}_1 - \text{C}_6\text{-Alkoxy}, \text{C}_1 - \text{C}_6\text{-Alkenoxy-C}_1 - \text{C}_6\text{-alkyl}$, insbesondere $\text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$.

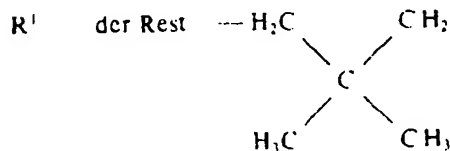
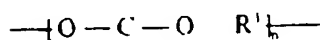
m, n unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 darstellt und worin

T ein Mittelstück, enthaltend sowohl das cyclische Carbonat der Formel I und/oder II als auch die cyclischen Ester der Formel III in polymerisierter Form, wobei die Konzentration der Reste I und/oder II in Richtung auf $-\text{L}-$ und die Konzentration der Reste III in Richtung auf $-\text{B}-$ kontinuierlich abnimmt ("tapered structure"), bedeutet,

die Blöcke B, T, L gleich oder verschieden groß sind und ihr Molekulargewicht der Blöcke jeweils größer als 800, bevorzugt größer als 1000 ist.

5. Konzentrate nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Molekulargewichte der Polycarbonate a) 2000 bis 5 00 000 g/mol, vorzugsweise 5000 – 120 000 g/mol betragen.

6. Konzentrate nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in den Polycarbonatresten



$-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_4-$ oder $(\text{CH}_2)_6-$ und in den Polyestergruppen (Block L) der Esterrest $-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_5-$ ist.

7. Konzentrate nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Zusatzstoffe b) Verstärkungs- und Füllstoffe, Farbmittel, Gleitmittel, Treibmittel, Stabilisatoren, Flammschutzmittel, Antistatika, Lichtschutzmittel und Antistatika enthalten.

8. Verwendung der Konzentrate nach Ansprüchen 1 bis 7 als Zusatz zu Polymeren in Mengen von 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 – 30 Gew.-%, vorzugsweise als Zusatz zu thermoplastischen Polymeren, durch Einarbeiten der Konzentrate in Schmelzen der Polymere.

9. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als thermoplastische Kunststoffe Polyester, Polyamide, Polycarbonate und thermoplastische (Co)-Polymerisate wie ABS-Polymerisate, MBS-Polymerisate, Polyvinylchlorid-Polymerisate oder ABS/Polycarbonat-Gemischen eingesetzt werden.

(19)	FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY	(12)	Published Application	(51)	Int. Cl. ⁵ : C 08 L 69/00 C 08 J 3/22 // C08J 3/22, C08L 77:00, 69:00, 67:02, 55:02, 51:06, 27:06, 21:00, C08G 64/02, 64/18, 64/16
	GERMAN PATENT	(10)	DE 41 00 589 A1		
		(21)	Filing number: P 41 00 589.9		
		(22)	Application date: January 11, 1991		

DE 41 00 589 A1

OFFICE		(43)	Publication date: July 16, 1992
(71)	Applicant: Bayer AG, 5090 Leverkusen, Germany	(72)	Inventors: Eichenauer, Herbert, Dipl.-Chem. Dr., 4047 Dormagen, Germany; Ott, Karl-Heinz, Dipl.-Chem. Dr., 5090 Leverkusen, Germany; Pischtschan, Alfred, Dipl.-Chem. Dr., 5067 Kürten, Germany; Leitz, Edgar, Dipl.-Chem. Dr., 4047 Dormagen, Germany

Application for examination pursuant to §44 of the Patent Act has been filed.

(54) Concentrate of additives based on polymer binding agent, and use thereof.

(57) The object of the invention comprises concentrates of additives in polymer binding agents based on specific (aliphatic) polycarbonate, which are characterized by high absorption capacity for the additive and favorable miscibility and compatibility with (thermoplastic) polymers.
The use of the concentrate in (thermoplastic) polymers is also claimed.

Specification

The object of the invention comprises concentrates of additives in polymer binding agents based on specific (aliphatic) polycarbonate, which are characterized by high absorption capacity for the additive and favorable miscibility and compatibility with (thermoplastic) polymers.

The use of the concentrate in (thermoplastic) polymers is also claimed.

During the incorporation of dyes, additives or fillers into polymer materials, the uniform distribution, that is, favorable dispersibility of these materials is desired. Non-homogeneity, that is, local accumulation of an added component, generally leads to unwanted impairment of characteristics, such as uneven coloration, fluctuating strength, or regions with a high and those with a low elastic modulus.

Moreover, the use of additives in dust-free and easily dosed form is also increasingly in demand.

A possible means of achieving uniform distribution of additives in polymers, together with a dust-free and easily dosed additive form, consists in mixing in the additives in the form of so-called concentrates. In this process, the additives are incorporated into a carrier substance (binding agent) in high concentrations, wherein the carrier substance must exhibit favorable absorption capacity for the additives and guarantee uniform distribution of the additives.

Furthermore, the carrier substance must exhibit favorable tolerability with the polymers to be modified and not lead to any negative changes in the characteristics of the polymer.

Examples of the incorporation of dyes into plastics by means of dye concentrates are described, for example, in EP-PS 01 30 576 (use of acrylate resins as binding agents) and the literature cited therein, as well as in US-PS 48 10 733 (use of a combination of a polypropylene resin and dispersant as binding agent).

It has been found that specially composed polymers are very well-suited for use as carrier substances (binding agents) for the production of concentrates. In addition to their high absorption capacity for a wide variety of additives, it is especially advantageous that these polymers exhibit highly favorable tolerability and/or highly favorable miscibility with a wide variety of polymer materials.

The object of the invention comprises concentrates for use in plastics, containing at least one additive dispersed in a polymer binding agent, characterized in that

- a) essentially aliphatically structured homopolycarbonates or copolycarbonates or sequenced block copolymer polycarbonates are used as polymer binding agents
- b) the additive is used in a weight ratio a:b of 3:1 to 1:10, preferably 2:1 to 1:5, and especially preferably 1:1 to 1:3.

Polymer binding agents a) used in accordance with the invention are, for example, homopolycarbonates or copolycarbonates of structure (IV)

[formula IV]

where $n \geq 15$, preferably ≥ 20 ,

wherein

R^1 signifies identical or different, covalent, essentially aliphatic radicals R^1 of the structure

[formula]

[mit = where]

[formulas]

Essentially aliphatic "polycarbonates" are defined as those that are bonded to the carbonate group through at least one aliphatic (or cycloaliphatic) radical.

Aliphatic polycarbonates can be produced by means of conventional methods, such as phosgenation of dioles (DE-OS 20 01 091, FR-PS 13 91 512, DE-OS 10 31 512, DE-OS 24 46 107, DE-OS 26 05 024, EP 0 02 641, DE-OS 24 47 349), but preferably by means of ring-opening mass and solution polymerization of cyclic aliphatic carbonates (DE-OS 15 45 116, 15 45 117, 31 03 135, 32 04 078).

The preferred production process is anionic, ring-opening solution polymerization of cyclic aliphatic carbonates at low temperatures (DE-OS 36 07 625).

Cyclic aliphatic carbonates as starting products for the production of polycarbonates according to the invention are compounds of Formula (I)

[formula I]

wherein R¹ signifies

[mit = where]

[formulas]

[formula]

and compounds of Formula (II)

[formula II]

wherein R^2 signifies

[mit = where]

[formula].

Carbonates of Formula (I) are preferably used. Especially preferred is a carbonate where $R^1 =$

[formula]

Other polymer binding agents a) that can be used in accordance with the invention are sequenced block (co)polymers of the idealized Formula (V)

$A - B - A; B - A - B$ or $(A-B)_x$ (V)

where $x = 1$ to 20 , especially $x = 1$ to 10 ,
wherein

A = radical of a homopolymer of styrene, vinyl naphthalene, isopropenyl naphthalene or butadiene-1,3, or isoprene, especially of styrene or butadiene-1,3, and

B = radical of a homopolymer of a cyclic, aliphatic carbonate of the general Formula (I)

[formula I]

or of the general Formula (III)

[formula II]

wherein R^1 and R^2 have the meanings indicated above.

Especially preferred are cyclic, aliphatic carbonates of the Formula (I) and, of these, especially preferred are carbonates of the Formula

[formula III]

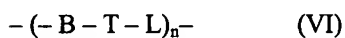
The mean molecular weights of blocks A and B are greater than 800, preferably greater than 1000, and especially preferably greater than 10,000.

In the block copolymers, the mean molecular weights of blocks A and B can be different or virtually the same.

The block copolymers contain block A in quantities of 5 to 95% in weight and block B in quantities of 95 to 5% in weight; preferably, however, in quantities of 5 to 20% in weight A and 95 to 80% in weight B, as well as 5 to 20% in weight B and 95 to 80% in weight A; that is, in the preferred block copolymers, either component A or component B predominates in terms of weight.

The block copolymers can be produced by means of anionic polymerization in accordance with DE-OS 36 07 627.

Other polymer binding agents a) that can be used in accordance with the invention are block (co)polymers (with ester blocks I.) having a sequence-like structure of the idealized Formula (VI)



where $n = 1$ to 20, especially 1 to 10, wherein

- B - signifies a polycarbonate segment, preferably a polymer of a cyclic carbonate (block B) of the Formula I or II,

[formulas I and II]

wherein

R^1 and R^2 signify the radicals indicated above,

- L - signifies a polymer segment ("block L") of a cyclic ester (lactone) of the Formula III

[formula]

where

$R^3, R^4, R^5, R^6 = H, C_1-C_6\text{-alkyl}, C_3-C_6\text{-alkenyl}, C_1-C_6\text{-alkoxy}, C_1-C_6\text{-alkenoxy-}C_1-C_6\text{-alkyl}$, especially H, CH_3, C_2H_5 ,

m, n , independently of one another, signify 0, 1, 2, 3, 4, 5 or 6, and wherein

T signifies a center segment, containing both the cyclic carbonate of the Formula I and/or II and the cyclic ester of the Formula III in polymerized form, wherein the concentration of the radicals I and/or II continuously decreases in the direction of $-L-$ and the concentration of the radicals III continuously decreases in the direction of $-B-$ ("tapered structure").

The molecular weights of blocks B, L, T are > 800 , preferably > 1000 .

Especially preferred cyclic carbonates (I) and (II) are trimethylene glycol carbonate, neopentyl glycol carbonate, 1,4-butanediol carbonate, as well as dimeric carbonates of pentandiol or hexandiol.

Preferred lactones (III) for the production of block L) are ϵ -caprolactone and pivalolactone.

In the polymers, the average molecular weights of blocks B and L, as well as of center segments T can be different or virtually the same.

The sequenced block (co)polymers contains blocks B and/or L in quantities of 5 to 95% in weight (relative to the total amount of $B + L$); preferably, however, in quantities of 5 to 20% in weight B and 95 to 80% in weight L (relative to $B + L$), as well as 5 to 20% in weight L and 95 to 80% in weight B (relative to $B + L$); the content of center segments T with a "tapered structure" comprises 5 to 95% in weight (relative to $B + T + L$), preferably 20 to 80% in weight (relative to $B + T + L$).

The copolymers can be produced from the cyclic carbonates and lactones by means of anionic, ring-opening solution polymerization. A sequential structure of the copolymers is achieved by gradually adding the carbonate/lactone mixture to the polymerization-action solution.

A further object of the invention is the use of the concentrate as an additive to polymer, especially to thermoplastic polymers.

The molecular weights of the preferred aliphatic polycarbonates, including the sequence block (co)polymers, can be 2000 g/mol to 500,000 g/mol, preferably 5000 g/mol to 120,000 g/mol.

Additives to be used within the meaning of the invention are, for example, strengthening substances and fillers, dyes, lubricants, foaming agents, stabilizers, flame retardants, antistatic agents, light stabilizers and nucleation agents.

Examples of fillers are mineral fillers such as calcium carbonate, talcum, kaolin, mica, silica compounds, barite; microglass spheres, metal oxides, such as magnesium oxide and aluminum oxide, carbon black, graphite, as well as electrically conductive fillers, such as conductive carbon black or metal-coated ceramic micro-spheres.

Examples of dyes are organic dyes, especially pigments.

Examples of lubricants are fatty alcohols, fatty acids, amides of fatty acids (e.g., ethylene diamine bis-stearylamine, erucic acid amide, stearic acid amide), metal salts of carboxylic acids (e.g., calcium stearate), carboxylic acid esters (e.g., cetyl stearate, stearyl stearate, glycerin tristearate, pentaerythritol tetrastearate, montanic acid ester).

Examples of foaming agents are azidocarbonamide, hydrazides (e.g., trihydrazinotriazine, diphenylsulfone-3,3'-disulfohydrazide, diphenylene oxide-4,4'-disulfohydrazide), p-tolylene sulfonyl semicarbazide, 5-phenyl tetrazol, isato acid anhydride.

Examples of stabilizers are antioxidants (e.g., sterically hindered phenols, thioethers, phosphites) and light stabilizers (e.g., UV absorbers of the hydroxybenzophenone type, of the 2-hydroxyphenylbenzotriazol type, of the cinnamic acid type, or so-called HALS light stabilizers (light stabilizers based on sterically hindered amines), especially derivatives of 2,2,6,6-tetramethyl piperidine, such as sebacic acid-bis-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylester.

Examples of flame retardants are aluminum hydroxide, antimony oxide, halogen-containing compounds (e.g., octabromodiphenylether, tetrabromobisphenol A), phosphorous-containing compounds (e.g., alkyl-substituted aryl phosphates); this category also includes smoke density reducers (e.g., molybdenum oxide, copper hydroxide phosphate).

Examples of antistatic agents are cationic-active (e.g., quaternary ammonium salts), anionic-active (e.g., sodium alkyl sulfonates), and non-ionogenic compounds (e.g., polyethylene glycol ester, polyethylene glycol ether, ethoxylated fatty amines).

Examples of nucleation agents are talcum and finely dispersed, high melting point polymer powders.

The concentrates according to the invention, which can contain one or more additives simultaneously, are suitable for use in a multitude of polymers, especially polymers accessible to thermoplastic processing.

Examples of suitable polymers are acrylonitrile/butadiene/styrene-terpolymers (ABS), methylmethacrylate/butadiene/styrene-terpolymers (MBS), styrene/acrylonitrile copolymers (SAN), α -methylstyrene/acrylonitrile copolymers, polystyrene, impact resistant polystyrene (HIPS), polymethylmethacrylate, polycarbonate, polycarbonate/ABS mixture, polyphenylene oxide, polyphenylene oxide/HIPS mixture, polyamides, e.g., polyamide-6, polyamide-66, polyamide-12, polyesters, e.g., polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, polyvinylchloride, polyolefins, e.g., polyethylene, polypropylene, polyacetate, polyurethane, acrylate/styrene/acrylonitrile terpolymers (ASA), acrylonitrile/EPDM/styrene terpolymers (AES); in principle, the concentrates can also be used for types of rubber, such as polybutadiene, styrene/butadiene rubbers, acrylonitrile/butadiene rubbers, polychloroprene, polyisoprene, butyl rubber, ethylene/propylene/diene (EPDM) rubbers, acrylate rubbers, ethylene/vinyl acetate rubbers, vinyl pyridine/butadiene rubbers, vinyl pyridine/styrene/butadiene rubbers, vinyl pyridine/acrylonitrile/butadiene rubbers, carboxylated rubbers, polyisobutylene.

Preferred polymers for use of the concentrates are ABS polymers, MBS polymers, polycarbonate/ABS mixtures, polyamides, polyvinylchloride.

The concentrates are used in the plastics in quantities of, for example, 0.5 to 50% in weight, preferably 1 to 30% in weight, in particular 3 to 25 % in weight.

Examples

Production of concentrates.

Materials

A: Sequenced structured copolymer, obtained by means of polymerization of 80% in weight of neopentylglycol carbonate and 20% in weight of ϵ -caprolactone according to DE-OS 37 00 193, $\eta_{rel} = 1.93$ (2% in weight solution in CH_2Cl_2 at 20°C).

B: Polyneopentylglycol carbonate, obtained by means of polymerization of neopentylglycol carbonate DE-OS 36 07 625, $\eta_{rel} = 2.30$ (2% in weight solution in CH_2Cl_2 at 20°C).

C: Graft rubber, produced by means of radical emulsion polymerization of 50 parts by weight of a styrene/acrylonitrile = 72:28 mixture in the presence of 50 parts by weight of a polybutadiene present in latex form and with a mean particle size (d_{50}) of 350 nm.

D: Ethylene/vinyl acetate copolymer with a content vinyl acetate content of 45% in weight (Levapren 450 by Bayer AG).

E: Titanium dioxide TiO_2 RFK₂, by Bayer AG.

F: Aluminum oxide Al_2O_3 , by Degussa AG.

G: Carbon black (Black Pearls 900, by the Cabot Company).

H: Tetrabromobisphenol A, by the Eurobrom Company.

The absorption capacity of the polymer binding agents was determined by adding portions of an additive to a preset amount of polymer (200 parts by weight) on a mill until the polymer material no longer absorbed the additive. The mill temperature ranged between 115°C and 125°C.

Table 1 depicts the respective amounts (parts by weight) of additive absorbed per 200 parts by weight of polymer binding agent. For comparison purposes, polymer binding agents were used which experience has shown exhibit a strong absorption capacity for additives and which, as a result of their favorable miscibility with many polymer materials, are often used to manufacture concentrates.

As is evident in Table 1, the concentrates according to the invention are characterized by a significantly elevated content of dispersed additive.

Table 1
Production of concentrates

Example	Binding agent (parts by weight)	Titanium dioxide (parts by weight)	Aluminum oxide (parts by weight)	Carbon black (parts by weight)	Tetrabromo-bisphenol-A (parts by weight)
1	A 200	695	-	-	-
2	A 200	-	315	-	-
3	A 200	-	-	500	-
4	A 200	-	-	-	2040
5	B 200	585	-	-	-
6	B 200	-	300	-	-
7	B 200	-	-	480	-
8	B 200	-	-	-	1870
9 (reference)	C 200	295	-	-	-
10 (reference)	C 200	-	180	-	-
11 (reference)	C 200	-	-	210	-
12 (reference)	C 200	-	-	-	840
13 (reference)	D 200	375	-	-	-
14 (reference)	D 200	-	210	-	-
15 (reference)	D 200	-	-	410	-
16 (reference)	D 200	-	-	-	1340

Claims

1. Concentrates for use in plastics, containing at least one additive dispersed in a polymer binding agent, **characterized in that**

- a) essentially aliphatically structured homopolycarbonates or copolycarbonates or sequenced block (co)polymer polycarbonates are used as polymer binding agent and
- b) the additive (b) is used in a weight ratio a:b of 3:1 b) 1:10.

2. Concentrates according to Claim 1, characterized in that, as homo- or copolymers, those of the structure

[formula]

where $n \geq 20$,

wherein

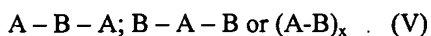
R^1 signifies identical or different binary compounds in the essentially aliphatic radicals R^1 of the structure

[formulas]

[mit = where]

[formulas]

3. Concentrates according to Claim 1, characterized in that, as polymer binding agents a) sequenced block (co)polymers of the idealized Formulas



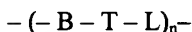
where $x = 1$ to 20, especially $x = 1$ to 10,
wherein

A = radical of a homopolymer of styrene, vinyl naphthalene, isopropenyl naphthalene or butadiene-1,3, or isoprene, especially of styrene or butadiene-1,3, and B = radical of a homo- or (co)polycarbonate of the structure

[formula]

in which the mean molecular weights of blocks A and B are identical or different and, respectively, greater than 800, preferably greater than 1000, and especially preferably greater than 10,000, and contain block A in quantities of 5 to 95% in weight and block B in quantities of 95 to 5% in weight, preferably, however, in quantities of 5 to 20% in weight A and 95 to 80% in weight B, as well as 5 to 20% in weight B and 95 to 80% in weight A. [Translator's note: Original is grammatically incorrect; verb is missing.]

4. Concentrates according to Claims 1 and 2, characterized in that, as polymer binding agents a), sequenced block copolymers of the idealized formula structure



where $n = 1$ to 20, especially 1 to 10, wherein

block B signifies the radical of a homo- or copolymer of the Formula

[formula]

with the meanings of n and R^1 as previously indicated,

block L signifies the polymer segment based on a lactone of the Formula III

[formula]

where

$R^3, R^4, R^5, R^6 = H, C_1-C_6\text{-alkyl}, C_3-C_6\text{-alkenyl}, C_1-C_6\text{-alkoxy}, C_1-C_6\text{-alkenoxy-}C_1-C_6\text{-alkyl}$, especially H, CH_3, C_2H_5 ,

m, n , independently of one another, signify 0, 1, 2, 3, 4, 5 or 6, and wherein

T signifies a center segment, containing both the cyclic carbonate of the Formula I and/or II and the cyclic esters of the Formula III in polymerized form, wherein the concentration of the radicals I and/or II continuously decreases in the direction of $-L-$ and the concentration of the radicals III continuously decreases in the direction of $-B-$ ("tapered structure"),

blocks B, T, L are of equal or different size and their molecular weight of the blocks is, respectively, greater than 800, preferably greater than 1000.

5. Concentrate according to Claims 1 to 4, characterized in that the molecular weights of the polycarbonates a) comprise 2000 g/mol to 500,000 g/mol, preferably 5000 g/mol to 120,000 g/mol.

6. Concentrates according to Claims 1 to 5, characterized in that, in the polycarbonate radicals

[formula]

R^1 is the radical [formula]

$-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$ or $(CH_2)_6-$, and, in the polyester groups (block L), the ester radical is $-CO-O-(CH_2)_5-$.

7. Concentrates according to Claims 1 to 6, characterized in that they contain, as additives b), strengthening substances and fillers, dyes, lubricants, foaming agents, stabilizers, flame retardants, antistatic agents, light stabilizers and antistatic agents [sic].

8. Use of the concentrates according to Claims 1 to 7 as an additive to polymers, in quantities of 0.5 to 50% in weight, preferably 1 to 30% in weight, preferably as an additive to thermoplastic polymers, by means of incorporation of the concentrates in melts of the polymers.

9. Use according to Claim 8, characterized in that polyesters, polyamides, polycarbonates and thermoplastic (co)-polymers, such as ABS polymers, MBS polymers, polyvinylchloride polymers or ABS/polycarbonate mixtures are used as thermoplastic plastics.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK

THIS PAGE BLANK (UPPER)